

KONINKRIJK DER



NEDERLANDEN

Bureau voor de Industriële Eigendom



1c825 U.S. PTO

09/680308



10/06/00

This is to declare that in the Netherlands on April 28, 1998 under No. 1009014,  
in the name of:

**DSM N.V.**

in Heerlen

a patent application was filed for:

"Werkwijze voor de hydrogenering van fenylacetyleen in een styreenbevattend medium met  
behulp van een katalysator",

("Process for the hydrogenation of phenyl acetylene in a styrenecontaining medium with the aid  
of a catalyst")

and that the documents attached hereto correspond with the originally filed documents.

Rijswijk, September 21, 2000.

In the name of the president of the Netherlands Industrial Property Office

N.A. Oudhof.

1009014

U I T T R E K S E L

B. v. d. I. E.

28 APR. 1933

De uitvinding betreft een werkwijze voor de  
5 hydrogenering van fenylacetyleen in een styreen-  
bevattend medium met behulp van een gedragen nikkel-  
katalysator is. Het nikkelgehalte in de katalysator is  
bij voorkeur 10-25 gew.%. Deze werkwijze wordt bij  
voorkeur toegepast voor de hydrogenering van  
10 fenylacetyleen in een styreenbevattend medium bevattende  
meer dan 30 gew.% styreen.

WERKWIJZE VOOR DE HYDROGENERING VAN FENYLACETYLEEN  
IN EEN STYREENBEVATTEND MEDIUM  
MET BEHULP VAN EEN KATALYSATOR

5

De uitvinding betreft een werkwijze voor de  
10 hydrogenering van fenylacetyleen in een styreen-  
bevattend medium met behulp van een katalysator.

Styreen wordt veelal gepolymeriseerd tot  
polystyreen. De fenylacetyleen in het styreenbevattend  
medium dat hiervoor wordt toegepast, zorgt tijdens de  
15 polymerisatie voor ongewenste nevenreacties, zoals  
vernetting van de polymeerketens. Het is daarom van  
belang dat het fenylacetyleengehalte in het styreen-  
bevattend medium zo laag mogelijk is.

De bovengenoemde werkwijze voor de  
20 hydrogenering van fenylacetyleen is bekend uit JP-A-  
55.35368.

In deze octrooipublicatie wordt een  
werkwijze beschreven voor de hydrogenering van  
fenylacetyleen in een mengsel van styreen,  
25 fenylacetyleen en o-xyleen met behulp van een  
palladium- of een nikkelkatalysator. In het  
uitvoeringvoorbeeld wordt de hydrogenering uitgevoerd  
met behulp van een palladiumkatalysator op alumina  
drager. Een nadeel van de toepassing van een  
30 palladiumkatalysator is dat een palladiumkatalysator  
bij een hydrogenering van fenylacetyleen in een  
styreenbevattend medium dat kleine hoeveelheden  
verontreinigingen bevat zeer snel zijn activiteit  
verliest, waardoor de katalysator een korte standtijd

heeft. Dit is een groot nadeel, want hierdoor zijn de kosten voor de regeneratie van de katalysator hoog. Ook veroorzaakt de regeneratie van de katalysator produktieverlies of er is een tweede reactor nodig die ingezet wordt als de katalysator in de eerste reactor geregenereerd wordt.

De uitvinding heeft tot doel een katalysator te verschaffen die dit nadeel niet of in mindere mate vertoont.

De uitvinding wordt gekenmerkt doordat de katalysator een gedragen nikkelkatalysator is. Verrassenderwijs is nu gebleken dat in een zelfde styreenbevattende medium een nikkelkatalysator veel minder gevoelig is voor verontreinigingen waardoor de katalysator een veel langere standtijd heeft. Dit is des te meer verrassend daar de vakman op basis van zijn katalysatorkennis niet snel voor een nikkelkatalysator in plaats van een palladiumkatalysator zou kiezen, daar een nikkelkatalysator normaliter een lagere aktiviteit en selectiviteit heeft dan een palladiumkatalysator bij de omzetting van acetylenen naar alkenen (zie bijvoorbeeld 'J.A. Moulijn, P.W.N.M. van Leeuwen en R.A. van Santen, Catalysis, Elsevier, 1993, blz.180-181').

Verdere voordelen van de toepassing van een nikkelkatalysator zijn dat de prijs van een nikkelkatalysator lager is dan van een palladiumkatalysator en dat nikkelkatalysatoren commercieel verkrijgbaar zijn met een groter katalytisch aktief oppervlak.

De nikkelkatalysator die volgens de uitvinding wordt toegepast is een gedragen nikkelkatalysator. Voorbeelden van geschikte dragermaterialen zijn: silica,  $\alpha$ -  $\theta$ - en  $\gamma$ -alumina, zeolieten, kool en oxidische dragers, zoals bijvoorbeeld

magnesiumoxide, titaanoxide en zirconoxide. Ook mengsels van verschillende dragermaterialen kunnen worden toegepast. Bij voorkeur worden  $\theta$ - en  $\gamma$ -alumina, silica of kool als dragermateriaal toegepast. Bij  
5 bijzondere voorkeur is het dragermateriaal  $\theta$ - of  $\gamma$ -alumina, omdat dit een inert dragermateriaal is met een groot totaaloppervlak en een goede porievolumedistributie.

De nikkelkatalysator wordt bijvoorbeeld op  
10 de navolgende wijze gesynthetiseerd. Het nikkel wordt op het dragermateriaal aangebracht door impregnatie van het dragermateriaal met een oplossing van nikkelzouten. Als oplosmiddel wordt veelal water toegepast. Vervolgens wordt het geïmpregneerde dragermateriaal  
15 gedroogd en daarna gecalcineerd bij verhoogde temperatuur. Hierna wordt het aldus verkregen nikkeloxide op het dragermateriaal geactiveerd door een behandeling met waterstof bij verhoogde temperatuur. Bij een hoge dispersie van het nikkel op de drager  
20 wordt een katalysator verkregen met een groot katalytisch actief oppervlak. Hoe hoger het katalytisch actieve oppervlak in de katalysator is, hoe beter het fenylacetyleen gehydrogeneerd wordt. Het nikkelgehalte in de katalysator is tenminste 1  
25 gew.%. Commercieel zijn gedragen nikkelkatalysatoren verkrijgbaar met bijvoorbeeld 10, 15, 20 of 30 gew.% nikkel. Bij voorkeur is het nikkelgehalte in de nikkelkatalysator 10-25 gew.%.

Naast het nikkel kan de katalysator nog  
30 kleine hoeveelheden van andere verbindingen bevatten, die de aktiviteit en selectiviteit van de katalysator verhogen. Voorbeelden van dergelijke verbindingen zijn: chroom, goud, rhodium en ruthenium. Ook kan de katalysator met zwavelhoudende verbindingen worden

gemodificeerd.

De nikkelkatalysator kan, nadat de  
aktiviteit voor de hydrogenering van fenylacetyleen  
sterk is afgenomen, worden geregenereerd. Regeneratie  
vindt bijvoorbeeld plaats door behandeling van de  
verontreinigde katalysator met stoom en lucht bij hoge  
temperatuur, 300-500 °C, waarna wordt gereduceerd met  
waterstof bij gelijke temperatuur. Wanneer de  
katalysator licht verontreinigd is kan de katalysator  
ook worden geregenereerd door enkel een behandeling met  
waterstof bij verhoogde temperatuur; 100-300 °C.

Tijdens het kraken van nafta,  
gascondensaten en LPG ontstaat kraakbenzine. Deze  
kraakbenzine bevat voornamelijk alifatische en  
aromatische verbindingen met 6-9 koolstofatomen,  
waaronder 1-50 gew.% styreen. Fractionering van deze  
kraakbenzine geeft een C8-fractie die 30-70 gew.%  
styreen bevat. Wanneer deze C8-fractie wordt  
geextraheerd met een oplosmiddel en vervolgens  
gedestilleerd, dan wordt een styreenrijke fractie  
verkregen die meer dan 95 gew.% styreen kan bevatten.  
Als styreenbevattend medium kunnen, zowel de  
kraakbenzine, de C8-fractie en de styreenrijke fractie  
worden ingezet.

Een styreenbevattend medium kan ook door  
middel van chemische synthese worden verkregen. Bij de  
alkylering van benzeen met etheen wordt ethylbenzeen  
gevormd dat door middel van dehydrogenering omgezet  
wordt tot een styreenbevattend medium dat naast styreen  
ook ethylbenzeen en fenylacetyleen kan bevatten.  
De uitvinding is echter niet beperkt tot de  
hydrogenering van fenylacetyleen in de hierboven  
genoemde styreenbevattende media. Styreenbevattende  
media die op een andere wijze zijn verkregen, kunnen

ook worden ingezet.

Het styreenbevattend medium kan tot 99,99 gew% styreen bevatten.

5 Bij voorkeur bevat het styreenbevattend medium meer dan 30 gew.% styreen. Bij bijzondere voorkeur is het styreenbevattend medium een C8 koolwaterstoffractie die meer dan 30 gew.% styreen bevat.

10 Tijdens de hydrogenering van fenylacetyleen in het styreenbevattend medium wordt bij voorkeur alle fenylacetyleen in het styreenbevattend medium omgezet naar styreen of ethylbenzeen zonder dat teveel fenylacetyleen of styreen gehydrogeneerd wordt tot ethylbenzeen.

15 Het fenylacetylegehalte in een styreenbevattend medium ligt normaliter tussen 0,01 en 5 gew.% ten opzichte van de aanwezige styreen in het styreenbevattend medium. Tijdens de hydrogenerings-  
20 werkwijze volgens de uitvinding wordt dit gehalte teruggebracht. Bij voorkeur wordt dit gehalte teruggebracht tot lager dan 100 ppm, bij bijzondere voorkeur tot lager dan 10 ppm in het styreenbevattend medium.

25 De werkwijze voor de hydrogenering van fenylacetyleen in een styreenbevattend medium wordt uitgevoerd in een reactor. De reactor bevat de nikkelkatalysator op drager. Het styreenbevattend medium en waterstofgas worden gevoed aan de reactor. Het waterstofgas kan eventueel verdund zijn met een  
30 ander inert gas, zoals bijvoorbeeld stikstofgas. Het styreenbevattend medium en het waterstofgas kunnen worden gemengd voordat zij aan de reactor worden gevoed.

35 De reactor kan worden bedreven als een twee fasen of als een drie fasen reactor.

Indien de reactor wordt bedreven als een twee fasen reactor, dan is het waterstofgas dat nodig is voor de hydrogenering van het fenylacetyleen volledig opgelost in het styreenbevattend medium dat  
5 aan de reactor wordt gevoed.

Indien de reactor wordt bedreven als een drie fasen reactor kunnen het styreenbevattend medium en het waterstofgas onderin de reactor worden gedoseerd en wordt het produkt bovenin de reactor verkregen. Ook  
10 kunnen het styreenbevattend medium en het waterstofgas bovenin de reactor worden gedoseerd en wordt het produkt onderaan de reactor gewonnen. De reactor kan ook worden bedreven als een tegenstroomreactor, waarbij bijvoorbeeld het waterstofgas onderin de reactor wordt  
15 gedoseerd en het styreenbevattend medium bovenin. Het produkt wordt onderaan de reactor gewonnen.

Bij voorkeur worden het styreenbevattend medium en het waterstofgas onderin de reactor gedoseerd, omdat dan de terugmenging minder is en er  
20 daardoor minder styreen en fenylacetyleen doorreageert tot ethylbenzeen.

Bij voorkeur is de nikkelkatalysator in de reactor aanwezig in een vast bed. Het styreenbevattend medium en het waterstofgas worden met dit vaste bed in  
25 contact gebracht.

De waterstofdruk in de reactor ligt gewoonlijk tussen 0 en  $300 \cdot 10^5$  Pa overdruk; bij voorkeur tussen 0 en  $50 \cdot 10^5$  Pa overdruk. Bij voorkeur wordt gewerkt bij lage druk, omdat dan de reactor niet  
30 dikwandig hoeft te worden uitgevoerd en daardoor dus goedkoper is.

De temperatuur ligt gewoonlijk tussen 0 en 100 °C, bij voorkeur ligt de temperatuur tussen 15 en 50 °C. Wanneer de temperatuur boven de 50 °C komt, begint er tijdens de



reactie polymerisatie van styreen op te treden.

Tijdens de werkwijze volgens de uitvinding is bij voorkeur de molverhouding waterstof/fenylacetyleen  $\geq 1$ . Bij voorkeur ligt deze molverhouding tussen 1 en 10. Bij toepassing op commerciële schaal ligt deze molverhouding bij voorkeur tussen 1 en 4. De molverhouding wordt zo laag mogelijk gehouden ter voorkoming van de omzetting van styreen en fenylacetyleen in ethylbenzeen.

De gemiddelde verblijftijd van het styreenhoudend medium in de reactor moet niet te lang zijn, omdat dan meer styreen en/of fenylacetyleen doorreageert tot ethylbenzeen. Ook mag de gemiddelde verblijftijd niet te kort zijn, omdat dan de conversie van fenylacetyleen naar styreen laag is. Een maat voor de gemiddelde verblijftijd is de 'liquid hourly space velocity' (LHSV). Tijdens de werkwijze volgens de uitvinding ligt de LHSV gewoonlijk tussen 0,1 en 100/uur; bij voorkeur tussen de 1 en 10/uur.

De uitvinding wordt hierna toegelicht aan de hand van voorbeelden, zonder hiertoe beperkt te zijn.

#### Voorbeelden:

25

##### Voorbeeld I

Een reactor met een inhoud van 1 m<sup>3</sup> werd volledig gevuld met een vast bed bestaande uit een een nikkelkatalysator op  $\theta$ -alumina. De katalysator bevatte 15 gew.% nikkel.

Aan deze reactor werd onderin een C8-fractie bevattende 50 gew.% styreen, 8 gew.% ethylbenzeen en 0,8 gew.% fenylacetyleen toegevoerd. Waterstofgas werd, tevens onderin de reactor, gedoseerd

waarbij de molverhouding waterstofgas/fenylacetyleen tussen de 2 en 3 werd gehouden. De LHSV bedroeg  $4 \text{ hr}^{-1}$  en de contacttijd bedroeg 15 min.

Nadere gegevens over de reactie zijn  
5 opgenomen in Tabel 1.

De gegevens na verschillende standtijden van de reactor zijn opgenomen. Gemeten is na 10 dagen, 100 dagen en 220 dagen.

#### 10 Vergelijkend Experiment A

In de reactor volgens voorbeeld I werd een hydrogeneringsreactie uitgevoerd met een palladium-katalysator in plaats van een nikkelkatalysator. Als katalysator werd een palladiumkatalysator op  $\gamma$ -alumina  
15 drager toegepast bevattende 0,2 gew.% palladium. De overige reactieomstandigheden waren gelijk aan die onder voorbeeld I. De standtijd van deze katalysator bedroeg slechts 10 dagen. Na 10 dagen was de conversie van fenylacetyleen zover afgenomen dat voortzetting van  
20 de hydrogeneringsreactie met deze katalysator niet zinvol meer was.

Verdere gegevens betreffende de reactie zijn opgenomen in Tabel 1.

#### 25 Voorbeeld II

In de reactor volgens voorbeeld I werd een hydrogeneringsreactie uitgevoerd met de katalysator volgens Voorbeeld I na regeneratie. De katalysator werd geregenereerd door een behandeling met stoom en lucht  
30 bij  $300^\circ\text{C}$ , waarna werd gereduceerd met waterstof bij gelijke temperatuur.

De LHSV bedroeg  $6 \text{ hr}^{-1}$  en de contacttijd bedroeg 10 min. De overige reactie-omstandigheden waren gelijk aan die onder voorbeeld I.

De gegevens na verschillende standtijden van de reactor zijn opgenomen. Gemeten is na 10 dagen en 100 dagen. Verdere gegevens betreffende de reactie zijn opgenomen in Tabel 1.

5

Tabel 1

Voorbeeld	t (dag)	T <sub>in</sub> (°C)	T <sub>uit</sub> (°C)	ΔT (°C)	X <sub>fa</sub> (%)	F <sub>uit</sub> (ppm)
I	0	28	40	18	99,8	< 10
	10	28	46	18	99,8	< 10
	100	34	49	15	99,7	< 20
	220	34	53	14	99,6	< 30
	0	20	40	20	99,9	< 10
	10	22	28	6	75,0	200 - 300
II	0	30	45	15	99,8	< 10
	10	34	45	15	99,8	< 10
	100	35	48	13	98,9	100

Verklaring van de symbolen:

- t = tijd
- 10 T<sub>in</sub> = Inlaattemperatuur van het styreenbevattend medium
- T<sub>uit</sub> = uitlaattemperatuur van het styreenbevattend medium
- ΔT = verschil tussen de inlaat en
- 15 uitlaattemperatuur
- X<sub>fa</sub> = conversie van fenylacetyleen
- F<sub>uit</sub> = het gehalte fenylacetyleen in het styreenbevattend medium dat de reactor verlaat.

### Voorbeeld III

In een reactor met een inhoud van 95 ml werd gevuld met een vast bed met een volume van 70 ml  
5 bestaande uit een een nikkelkatalysator op  $\theta$ -alumina.  
De katalysator bevatte 15 gew.% nikkel.

Aan deze reactor werd onderin een C8-fractie bevattende 50 gew.% styreen, 8 gew.% ethylbenzeen en 0,8 gew.% fenylacetyleen toegevoerd.  
10 De LHSV bedroeg  $5 \text{ hr}^{-1}$ , de waterstofdruk bedroeg 3 bar en de inlaattemperatuur was  $40^\circ\text{C}$ . Waterstofgas werd tevens onderin de reactor gedoseerd waarbij de molverhouding waterstofgas/fenylacetyleen werd gevarieerd, zoals aangegeven in Tabel 2. In Tabel 2 is  
15 te zien dat bij een hogere molverhouding waterstof/fenylacetyleen de conversie van fenylacetyleen hoger wordt. Wel reageert er een weinig styreen door naar ethylbenzeen, waardoor de netto styreenwinst weer iets afneemt.

20

### Voorbeeld IV

Voorbeeld III werd herhaald waarbij een nikkelkatalysator op  $\theta$ -alumina bevattende 20 gew.% nikkel in plaats van 15 gew.% werd toegepast. De  
25 inlaattemperatuur bedroeg  $30^\circ\text{C}$ . De overige reactieomstandigheden waren gelijk aan voorbeeld III. Waterstofgas werd onderin de reactor gedoseerd waarbij de molverhouding waterstofgas/fenylacetyleen werd gevarieerd, zoals aangegeven in Tabel 2. In Tabel 2 is  
30 te zien dat bij een hogere nikkelgehalte van de katalysator de molverhouding tussen waterstof en fenylacetyleen lager kan worden gehouden om eenzelfde conversie van fenylacetyleen te bereiken. Uit dit voorbeeld blijkt ook dat bij een te hoge molverhouding

waterstof/fenylacetyleen ook styreen wordt gehydrogeneerd.

Tabel 2

Voorbeeld	H <sub>2</sub> /fa (mol/mol)	X <sub>fa</sub> (%)	S (%)
III	3	99,9	0,3
	5	99,9	0,1
	7	99,9	0,1
IV	1	91	0,3
	2	99,9	0,2
	3	99,9	-0,2

5

Verklaring van de symbolen:

X<sub>fa</sub> = conversie van fenylacetyleen

H<sub>2</sub>/fa = molverhouding waterstof/fenylacetyleen

S = netto styreenwinst in het medium dat de

10 reactor verlaat ten opzichte van het medium dat aan de reactor gevoed wordt.

Voorbeeld V

15 Voorbeeld III werd herhaald bij verhoogde temperatuur en bij een LHSV van 5,5 hr<sup>-1</sup>.

Bij een temperatuur van 70°C was de conversie van fenylacetyleen bij aanvang van het experiment 94%. Na 5 dagen was de conversie van fenylacetyleen gedaald tot 30%.

20 Bij een temperatuur van 90°C was de conversie van fenylacetyleen bij aanvang van het experiment 100%. Na 4 dagen was de conversie van

fenylacetyleen gedaald tot 40%.

De sterke daling van de conversie van  
fenylacetyleen is te wijten aan polystyreenvorming op  
het katalysatoroppervlak bij genoemde hogere  
5 temperaturen, waardoor de katalysator activiteit  
verliest.

C O N C L U S I E S

1. Werkwijze voor de hydrogenering van  
5 fenylacetyleen in een styreenbevattend medium met  
behulp van een katalysator, met het kenmerk, dat  
de katalysator een gedragen nikkelkatalysator is.
2. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk,  
dat het nikkelgehalte in de katalysator tenminste  
10 1 gew.% is.
3. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk,  
dat het nikkelgehalte in de katalysator 10-25  
gew.% is.
4. Werkwijze volgens een der conclusies 1-3, met het  
15 kenmerk, dat het dragermateriaal  $\theta$ - of  $\gamma$ -alumina  
is.
5. Werkwijze volgens een der conclusies 1-4, met het  
kenmerk, dat de katalysator een vast bed  
katalysator is waar het styreenbevattend medium  
20 en het waterstofgas mee in contact worden  
gebracht.
6. Werkwijze volgens een der conclusies 1-5, met het  
kenmerk, dat het styreenbevattend medium en het  
waterstofgas onderin de reactor gedoseerd worden.
- 25 7. Werkwijze volgens een der conclusies 1-6, met het  
kenmerk, dat de molverhouding waterstofgas/fenyl-  
acetyleen 1-10 is.
8. Werkwijze volgens een der conclusies 1-6, met het  
kenmerk, dat de molverhouding waterstofgas/fenyl-  
30 acetyleen 1-4 is.
9. Werkwijze volgens een der conclusies 1-8, met het  
kenmerk, dat het gehalte fenylacetyleen in het  
styreenbevattend medium 0,01-5 gew.% is.

10.      Werkwijze volgens een der conclusies 1-9, met het kenmerk, dat de temperatuur ligt tussen 15 en 50°C.
- 5        11.      Werkwijze volgens een der conclusies 1-10, met het kenmerk, dat de LHSV tussen 0,1 en 100 /uur ligt.
12.      Werkwijze volgens een der conclusies 1-10, met het kenmerk, dat de LHSV tussen 1 en 10/uur ligt.
- 10       13.      Werkwijze volgens een der conclusies 1-12, met het kenmerk, dat het styreenbevattend medium  $\geq$  30 gew.% styreen bevat.
- 15       14.      Werkwijze volgens een der conclusies 1-12, met het kenmerk, dat het styreenbevattend medium een C8 koolwaterstoffractie is, die  $\geq$  30 gew.% styreen bevat.